

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 10 月 23 日 (23.10.2003)

PCT

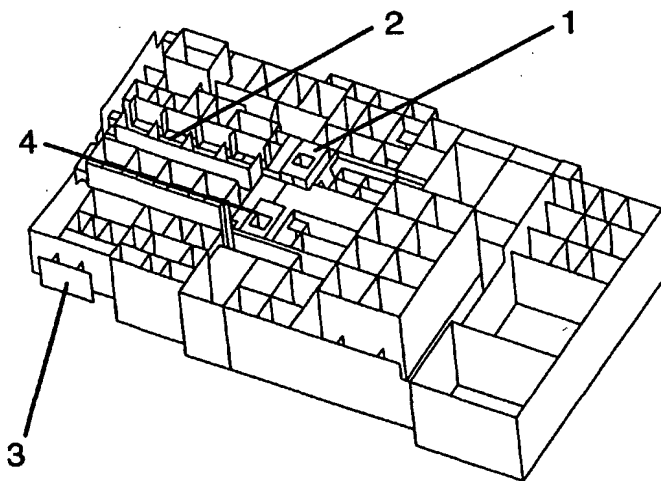
(10) 国際公開番号
WO 03/087225 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C08L 77/00, 71/12, 53/02, H02G 3/08 (71) 出願人 および
(21) 国際出願番号: PCT/JP03/04210 (72) 発明者: 三好 貴章 (MIYOSHI, Takaaki) [JP/JP]; 〒299-1147 千葉県 君津市 人見 1711-2 Chiba (JP). 片山 茂樹 (KATAYAMA, Shigeki) [JP/JP]; 〒213-0014 神奈川県 川崎市 高津区 新作 5-22-1 Kanagawa (JP).
(22) 国際出願日: 2003 年 4 月 2 日 (02.04.2003)
(25) 国際出願の言語: 日本語 (74) 代理人: 浅村 皓, 外 (ASAMURA, Kiyoshi et al.); 〒100-0004 東京都 千代田区 大手町 2 丁目 2 番 1 号 新大手町ビル 331 Tokyo (JP).
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ:
特願 2002-100125 2002 年 4 月 2 日 (02.04.2002) JP (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ,
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭化成株式会社 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒530-8205 大阪府 大阪市 北区 堂島 浜一丁目 2 番 6 号 Osaka (JP).

[続葉有]

(54) Title: RELAY BLOCK

(54) 発明の名称: リレーブロック



(57) Abstract: A relay block that has inhibited the occurrence of casting cockles and has remarkably inhibited the deformation of thin portions. In particular, a relay block produced by molding a resin composition comprising a block copolymer comprising a polymer block composed mainly of a polyamide, a polyphenylene ether and at least one aromatic vinyl compound and a polymer block composed mainly of at least one conjugated diene compound, the resin composition exhibiting an MVR of 60 cm³/10 min or greater and a dimensional change ratio at water absorption of 1.0% or less.

(57) 要約: 本発明は、湯ジワの発生を抑制し、薄肉部の変形を大幅に抑制したリレーブロックを提供するものである。すなわち、本発明はポリアミド、ポリフェニレンエーテル及び少なくとも 1 個の芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックと、少なくとも 1 個の共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックからなるブロック共重合体を含み、MVR が 60 cm³/10 分以上で吸水時の寸法変化率が 1.0% 以下の樹脂組成物を成形してなるリレーブロックを提供する。

BEST AVAILABLE COPY

WO 03/087225 A1



TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA,
ZM, ZW.

添付公開書類:

— 国際調査報告書

- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

リレーブロック

5 技術分野

本発明は、ポリアミド、ポリフェニレンエーテル、少なくとも1個の芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックと少なくとも1個の共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックとからなるブロック共重合体を含み、メルトポリウレームレート（MVR）が特定値以上及び吸水率が特定値以下を満足する組成物を含

10 んで構成されたリレーブロックに関する。

背景技術

自動車のエンジンルーム内に設置されるリレーブロックには、従来、ポリアミド6, 6が使用されていたが、ポリアミド6, 6樹脂では、吸水時の寸法変化が大きくなるという問題点があり、最近では次第にポリアミド/ポリフェニレンエーテルアロイへ置き換わってきている。例えば、特開平6-136256号公報、
15 特開平6-141443号公報には、ポリアミド6, 6、ポリアミド6、変性ポリフェニレンエーテル、モンタン酸金属塩、（及びポリプロピレン）から構成される成形性、機械的強度、耐熱性、耐候性、及びリサイクル性に優れた組成物からなる自動車用リレーボックスが開示されている。また、特開平6-18439
20 8号公報には、ポリアミド6, 6、ポリアミド6、変性ポリフェニレンエーテル、A-B-A型ブロック共重合体、ポリプロピレン、エチレン- α -オレフィン共重合体、モンタン酸金属塩から構成される流動性、離型性、機械的強度、耐熱性、耐候性及びリサイクル性に優れた組成物からなる自動車用リレーボックスが開示されている。

25 最近では、自動車部品の大半が電子制御されるようになってきており、各電装機器を集約するリレーブロックが果たす役割は非常に大きくなっている。それにも関わらず、高密度化したエンジンルーム内では、リレーブロックに許容されるスペースはどんどん小さくなっているのが現状である。そして、限られたスペースにリレーブロックを配置するため、リレーブロックの構造は益々複雑化すると

共に、成形品が多く、薄肉部を持つようになり、その結果としてリレーブロック製造工程における樹脂の金型内でのより高い流動性が要求されるようになってきている。

- 樹脂の金型内流動性を向上させる主な手段としては、樹脂自体の熔融粘度を低下させる方法と固化速度を遅くする方法が挙げられる。しかしながら固化速度を遅くする手段では、成形後において成形品の加熱時の収縮が大きくなり、リレーブロックのように成形後に種々の環境下にさらされる用途では問題となる。

- そのため、リレーブロックのような用途においては、樹脂自体の熔融粘度を低下させることが、結果的に金型内での流動性を向上させる最も有効な手段である事が判ってきた。従って、近年のリレーブロックに要求される特性の1つは、リレーブロックを構成する樹脂自体の熔融粘度を低下させることである。

- 一方、複雑化した構造となったリレーブロックにおいては吸水による寸法変化率が大きい場合、ソケット部の寸法が変化して、ソケットが抜けなくなったり、逆にソケットが脱落したりする要因となる。従って、近年のリレーブロックに要求される他の特性は、リレーブロックを構成する材料として吸水時の寸法変化率の少ないものを利用することである。

- また、薄肉部と厚肉部が混在する設計となったリレーブロックでは、成形片表面に部分的にシワ状の凹凸が発生する現象が見られるようになってきている。これらは当業者の間では「湯ジワ」と呼ばれ、主として肉厚差の大きく異なる部分が共存する部分に発生する事が多い。これは単に外観上の問題であるだけではなく、例えば応力発生部に湯ジワが存在した場合、長期間の運転による振動疲労によりクラックの発生起点となりやすく、最悪の場合、破断等が発生する恐れがあり、改善を求められている。従って、近年のリレーブロックに要求されるさらに他の特性は、該リレーブロックの成形品が表面上にシワ状の凹凸を持たないことである。

上述した従来技術によるリレーブロックは、近年のリレーブロックに要求されるこれらの特性を十分に保持しているとは言えず、新たな技術によるリレーブロックの開発が待望されていた。

発明の開示

本発明は、上述した近年のリレーブロックに要求される特性（すなわち、リレーブロックを構成する樹脂自体の熔融粘度を低下／リレーブロックを構成する材料の吸水時の寸法変化率の低下／リレーブロックの成形品が表面上にシワ状の凹凸を持たないこと）を同時に満足する、従来技術にないリレーブロックを提供するものである。

即ち、本願は以下の発明を提供する。

(1) ポリアミド、ポリフェニレンエーテル、及び少なくとも1個の芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックと少なくとも1個の共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックとからなるブロック共重合体を含む樹脂組成物であって、
10 メルトポリリュームレート (MVR) [ISO 1133: 1997、B法に従い試験温度 280℃、荷重 5.0 kg で測定] が $60 \text{ cm}^3 / 10 \text{ 分以上}$ で、且つ吸水時の寸法変化率 [吸水処理前の寸法に対する、90℃、湿度 95% で 72 時間吸水処理した後の流動方向の寸法の変化率 (ISO 294-3: 1996 に規定される厚み 2 mm のタイプ D2 平板を ISO 15103-2: 1995 に規定された成形条件にて熔融温度 290℃、金型温度 90℃ で成形)] が 0.2% 以下である上記樹脂組成物を含んで構成された、シワ状の凹凸の無いリレーブロック。

(2) 該リレーブロックの一部を構成するブスバー勘合部のスリット廻りに、該スリットを構成する対面して配置された同一形状の平行面を有し、該平行面の平行面間の変形量 (該平行面の最上部における平行面間の距離を水平方向に測定したときの最大値と最小値の差を、該平行面の水平方向の単位長さで除した値) が
20 1% 以下である、上記 (1) 項記載のリレーブロック。

(3) 該リレーブロックの肉厚比 (最小肉厚部分の厚みに対する最大肉厚部分の厚みの比) が 10 以上を満足する、上記 (1) 項記載のリレーブロック。

(4) 該リレーブロック成形時のゲート 1 個あたりの成形品重量が 20 g 以上である、上記 (1) 項記載のリレーブロック。

(5) 該リレーブロックを構成する樹脂組成物の荷重たわみ温度 [ASTM D 648-95 に従い、幅約 6.4 mm の試験片を用い、応力 1.82 MPa で測定] が 105℃ 以上である、上記 (1) 項記載のリレーブロック。

(6) 該リレーブロックを構成する樹脂組成物の収縮異方性 (ISO 15103

ー 2 : 1 9 9 7 に規定された成形条件にて、熔融温度 2 9 0 °C、金型温度 9 0 °C で成形した、I S O 2 9 4 - 3 : 1 9 9 6 に規定された厚み 2 mm のタイプ D 2 平板成形片を用いて、I S O 2 9 4 - 4 : 1 9 9 7 に従い測定した、流動方向に平行な成形収縮率に対する流動方向に直角な成形収縮率の比) が 0 . 7 0 ~ 1 .

5 3 0 の範囲内である、上記 (1) 項記載のリレーブロック。

(7) 該樹脂組成物が更にオイルを含む、上記 (1) 項記載のリレーブロック。

(8) 該樹脂組成物中のポリアミド含有量が 5 5 ~ 7 0 重量%である、上記 (1) 項記載のリレーブロック。

(9) 該樹脂組成物中のポリアミドの全量の 7 0 重量%以上がポリアミド 6 , 6 である、上記 (1) 項記載のリレーブロック

(1 0) 該樹脂組成物中のポリアミドがポリアミド 6 , 6 とポリアミド 6 の混合物である、上記 (8) 項又は (9) 項に記載のリレーブロック。

(1 1) ポリアミド、ポリフェニレンエーテル、及び少なくとも 1 個の芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックと少なくとも 1 個の共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックとからなるブロック共重合体を含む樹脂組成物であつて、実質的にハロゲンを含まない難燃剤を該樹脂組成物の難燃化に有効な量含む上記樹脂組成物を含んで構成されたリレーブロック。

(1 2) 該実質的にハロゲンを含まない難燃剤が、少なくとも 2 種以上の難燃剤から構成される、上記 (1 1) 項記載のリレーブロック。

20 (1 3) 該実質的にハロゲンを含まない難燃剤が、ポリアミドの難燃化に有効な難燃剤と、ポリフェニレンエーテルの難燃化に有効な難燃剤の混合物である、上記 (1 1) 項記載のリレーブロック。

(1 4) 該樹脂組成物のメルトボリュームレート (M V R) [I S O 1 1 3 3 : 1 9 9 7 、 B 法に従い試験温度 2 8 0 °C、荷重 5 . 0 k g で測定] が $6 0 \text{ cm}^3$ / 1 0 分以上で、且つ吸水時の寸法変化率 [吸水処理前の寸法に対する、 9 0 °C、湿度 9 5 % で 7 2 時間吸水処理した後の流動方向の寸法の変化率 (I S O 2 9 4 - 3 : 1 9 9 6 に規定される厚み 2 mm のタイプ D 2 平板を I S O 1 5 1 0 3 - 2 : 1 9 9 7 に規定された成形条件にて熔融温度 2 9 0 °C、金型温度 9 0 °C で成形)] が 1 . 0 % 以下である、上記 (1 1) 項記載のリレーブロック。

(15) 該樹脂組成物の荷重たわみ温度 [ASTM D648-95に従い、幅約6.4mmの試験片を用い、荷重1820kPaで測定] が105℃以上である、上記(11)項記載のリレーブロック。

(16) ポリアミド、ポリフェニレンエーテル、少なくとも1個の芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックと少なくとも1個の共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックとからなるブロック共重合体及びオイルを含む樹脂組成物であって、メルトボリュームレート (MVR) [ISO1133:1997、B法に従い280℃、荷重5.0kgで測定] が60cm³/10分以上で、且つ吸水時の寸法変化率 (成形直後の寸法に対する、90℃、湿度95%で72時間吸水処理した後の流動方向の寸法の変化率: ISO294-3:1996に規定される厚み2mmのタイプD2平板をISO15103-2:1997に規定された成形条件にて熔融温度290℃、金型温度90℃で成形した成形片を使用) が1.0%以下である、上記樹脂組成物。

(17) 該オイルがパテフィンの主成分とする、上記(16)項記載の樹脂組成物。

(18) 該ポリアミドの、ISO307:1994に従い96%硫酸で測定した粘度数が100~130ml/gである、上記(16)項記載の樹脂組成物。

(19) 該ポリアミドの全量の70重量%以上がポリアミド6,6である、上記(16)項記載の樹脂組成物。

(20) 該ポリアミドがポリアミド6,6とポリアミド6の混合物である、上記(18)項又は(19)項に記載の樹脂組成物。

(21) 該樹脂組成物中に、銅、ニッケル、コバルトから選ばれる1種以上の遷移金属が10~200ppmの量で含まれ、かつ、塩素、ヨウ素、臭素から選ばれる1種以上のハロゲンが500~1500ppmの量で含まれる、上記(16)項記載の樹脂組成物。

(22) 該ポリアミド中に遷移金属及び (又は) ハロゲンがあらかじめ混合された後に、該ポリアミドが該樹脂組成物に配合される、上記(16)項記載の樹脂組成物。

(23) ポリアミド6中に遷移金属および (又は) ハロゲンがあらかじめ高濃度

(遷移金属について500ppm以上、ハロゲンについて10000ppm以上)に混合された後に、該ポリアミド6が該樹脂組成物に配合される上記(22)項記載の樹脂組成物。

(24) 実質的にハロゲンを含まない難燃剤を含む、上記(16)項記載の樹脂組成物。

(25) 該実質的にハロゲンを含まない難燃剤が2種以上の難燃剤の混合物である、上記(24)項記載の樹脂組成物。

(26) 該実質的にハロゲンを含まない難燃剤が、ポリアミドの難燃化に有効な難燃剤と、ポリフェニレンエーテルの難燃化に有効な難燃剤の混合物である、上記(24)項又は(25)項に記載の樹脂組成物。

(27) 該樹脂組成物がリレーブロックとして使用される樹脂組成物である、上記(16)項～(26)項のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

図面の簡単な説明

図1は、後に述べる実施例において成形したリレーブロックの外観図である。

ここで、それぞれの符号は、符号1：フューズソケット部、符号2：リレーソケット部、符号3：ロウアーボックスへの取り付け部、符号4：ブスバー勘合用スリット部を表す。

図2は、ブスバー勘合用スリット部の模式図である。

図3Aは、湯ジワ(複数の並行で存在する凹凸状のシワ)の写真である。

図3Bは、ウェルド部のシワ(単一で存在する凹状シワ)の写真である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明でいうリレーブロックとは、主として自動車のエンジンルーム内等に配されるリレー、ヒューズ等を集合配置した部品を指し、その他の呼び名としてはリレーボックス、ジャンクションブロック、ジャンクションボックス等がある。これらはいずれも同一のものを指す。

また本発明でいうシワ状の凹凸とは、当業者の間では「湯ジワ」と呼ばれており、少なくとも複数のシワが近接して平行に並んだ状態で存在するものをいう。湯ジワの形状としては扇形のもの、波形のもの等がある。

これらの発生要因例を挙げると、厚肉部と薄肉部の混在から生じる流動速度の不均一さにより発生するもの、ゲート付近に発生する摺りにより発生するもの、ジェッティングによって発生するもの等がある。

- 本発明でいうシワ状の凹凸は、例えば樹脂の会合部に発生する溶着工程に起因したウェルドライン（ウェルドラインは通常、複数が平行に並ぶことはなく1本である）とは明確に区別され、本発明でいうシワには該当しない。参考のため、図3Aに本発明でいうシワ状の凹凸（湯ジワ）の写真を、図3Bにウェルドラインの写真を示す。

- 本発明でいうMVRとは、メルトボリュームレートの略でありISO1133:1997のB法に従い、試験温度280℃、荷重5.0kgで測定した所定時間のピストン移動距離を測定し、計算により求めることができる。

- 本発明のリレーブロックに使用することのできる樹脂組成物のMVRは60 cm³/10分以上である必要がある。好ましくは70 cm³/10分以上であり、より好ましくは80 cm³/10分以上である。樹脂組成物のMVRが60 cm³/10分以上とすれば、その樹脂組成物を含んで構成されたリレーブロックの成形時における残留歪みが大きくならないため薄肉部の変形を防止できる。また樹脂組成物のMVRの上限は特にないが、150 cm³/10分以下であれば、長時間使用してもその樹脂組成物を含んで構成されたリレーブロックの割れ等の心配をしないで済む。

- また本発明でいう樹脂組成物の吸水時の寸法変化率の測定には、熔融温度290℃、金型温度90℃とする以外はISO15103-2:1997に従い成形したISO294-3:1996規定のタイプD2平板（厚み2mm）を用いる。吸水時の寸法変化率は下式により算出する。

$$S_{wp} = 100 (l_2 - l_1) / l_1$$

- ここで、 S_{wp} は、吸水後の寸法変化率を表す。

l_1 は成形したタイプD2平板を温度23℃、湿度50%環境下に48時間静置し、状態調整した後の流動方向に平行な方向の長さ（単位mm）を表す。 l_2 は、状態調整し寸法を測定したタイプD2平板を温度90℃、湿度95%環境下に72時間静置したのち取り出し、成形片表面の水分をふき取り、温度23℃、湿度

50%環境下に30分静置した後の流動方向に平行な方向の長さ（単位mm）を表す。

この時の l_1 及び l_2 は、成形片の幅方向の中心点を、0.01mmのオーダーまで測定可能な装置で測定する。

- 5 この測定は、少なくとも異なる5点のサンプルについて実施し、それらを加算平均して吸水時の寸法変化率とする。

本発明のリレーブロックに使用することのできる樹脂組成物の吸水時の寸法変化率は1.0%以下である必要がある。好ましくは0.99%以下であり、より好ましくは0.98%以下である。

- 10 一般に、リレーブロックは自動車等に搭載され種々の環境下におかれる。リレーブロックを構成する樹脂組成物の吸水後の寸法変化率が1.0%以下であれば、例えば高温多湿の環境下におかれた場合においても、例えばソケット部の外れ発生を抑制することができる。下限は特にないが、値がマイナスにならず、0以上であれば良い。

- 15 本発明のリレーブロックは、リレーブロックの一部を構成するブスバー勘合部のスリット廻りに、該スリットを構成する対面して配置された同一形状の平行面を有し、該平行面の平行面間の変形量（該平行面の最上部における平行面間の距離を水平方向に測定したときの最大値と最小値の差を、該平行面の水平方向の単位長さで除した値）、すなわち理想的には数学的に正確に平行であるべきところ
- 20 の該対面した平行面における平行からのずれの割合が1%以下であることが望ましい。ここでいう単位長さとは、上記最大値と最小値の間の長さであるはずである該平行面の最上部における平行面間の距離の設計値（数学的に正確に平行であるべきところの平行面間の距離）である。なお、ブスバーを支える為のリブがある場合においても、このリブは含めずブスバーに対面する形で平行に存在する壁
- 25 面同士の間隔で表す。なお、寸法測定は両壁面の内壁間距離で表す。

上記平行面間の距離の測定方法の例としては、接触式三次元寸法測定機等を用いて内壁間を実測する方法や、上部より写真撮影し、その画像を元に距離を測定する方法等が挙げられ、いずれの方法を用いても構わないが、接触式三次元寸法測定機を用いて内壁間を実測する方法が好ましい。

上記で定義した平行面間の変形量のより好ましい範囲は、0.8%以下であり、最も好ましくは0.5%以下である。上記変形量が1%以下である場合、ブスバーの装着不良や、装着後のブスバー変形といった問題の発生を防止することができる。

- 5 本発明の樹脂組成物を含んで構成されたリレーブロックは、上記したように所定値以上のMVR値を有することによって成形時における残留歪みが大きくならないため、特に該成形片中の最小肉厚部分の厚みに対する最大肉厚部分の厚みの比が大きいリレーブロックに適する。もちろん厚み比が小さいリレーブロックにも充分適用可能である。本発明の樹脂組成物は特に最小肉厚部分の厚みに対する
- 10 最大肉厚部分の厚みの比は10以上であるリレーブロックに適する。更には、厚みの比が20以上であるリレーブロックにより適する。

- また、本発明の樹脂組成物は高い流動性を持つことから、1ゲート（リレーブロック成形時の樹脂注入口）あたりの重量が20g以上である形状のリレーブロックに適用可能である。中でも特に1ゲートあたりの重量が30g以上である形状のリレーブロックに適する。ゲートの数を増やすことで金型形状はより複雑になるため、一般的にゲートの数は少ない方が良くとされている。従って、本発明
- 15 の樹脂組成物は市場の要求に合致した材料であると言える。

- 本発明のリレーブロックに使用することのできる樹脂組成物は荷重たわみ温度〔ASTM D648-95に従い試験片幅約6.4mmの試験片を用い、応力
- 20 1.82MPaで測定〕が105℃以上であることが好ましい。より好ましい荷重たわみ温度は110℃以上である。荷重たわみ温度が105℃以上とすることにより、エンジンルーム内の熱によるリレーブロックの変形を防止できる。

- 荷重たわみ温度を105℃以上とするためには、例えば、樹脂組成物中の分散相（主に、ポリフェニレンエーテルと少なくとも1個の芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックと少なくとも1個の共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックとからなるブロック共重合体が該当）の含有量を20重量%以上（組成物全体量を100重量%としたとき）とし、かつ分散相中のポリフェニレンエーテル含有量を50重量%以上（ポリフェニレンエーテルと少なくとも1個の芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックと少なくとも1個の共役ジエン化
- 25

化合物を主体とする重合体ブロックとからなるブロック共重合体との合計量を100重量%とした時)とすることで達成可能である。

また、本発明のリレーブロックに使用することのできる樹脂組成物は収縮異方性 (ISO 15103-2:1997に規定された成形条件にて熔融温度290℃、金型温度90℃で成形したISO 294-3:1996に規定される厚み2mmのタイプD2平板成形片を用いてISO 294-4:1997に従い測定した流動方向に平行な成形収縮率に対する流動方向に直角な成形収縮率の比)が0.70~1.30の範囲内であることが反り・変形を抑制する観点から好ましい。

樹脂組成物の成形収縮率異方性を0.70~1.30の範囲内とするためには、
10 例えば、樹脂組成物中の分散相 (主に、ポリフェニレンエーテルと少なくとも1個の芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックと少なくとも1個の共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックとからなるブロック共重合体が該当)の含有量を50重量%未満とすることで達成可能である。

また本発明のリレーブロックに使用可能なポリアミド/ポリフェニレンエーテル樹脂組成物に使用することのできる各成分について詳しく述べる。

本発明で使用することのできる成分のポリアミドの種類としては、ポリマー主鎖中にアミド結合 $\{-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\}$ を有するものであれば、いずれも使用することができる。

一般にポリアミドは、ラクタム類の開環重合、ジアミンとジカルボン酸の重縮
20 合、アミノカルボン酸の重縮合などによって得られるが、これらに限定されるものではない。

上記ジアミンとしては大別して脂肪族、脂環式および芳香族ジアミンが挙げられ、具体例としては、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、トリデカメチレンジアミン、
25 2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、5-メチルナノメチレンジアミン、1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、1, 4-ビスアミノメチルシクロヘキサン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、m-キシリレンジアミン、p-キシリレンジアミンなどが挙げられる。

ジカルボン酸としては、大別して脂肪族、脂環式および芳香族ジカルボン酸が挙げられ、具体例としては、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、1, 1, 3-トリデカン二酸、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ダイマー酸
5 などが挙げられる。

ラクタム類としては、具体的には ϵ カプロラクタム、エナントラクタム、 ω ラウロラクタムなどが挙げられる。

また、アミノカルボン酸としては、具体的には ϵ アミノカプロン酸、7-アミノヘプタン酸、8-アミノオクタン酸、9-アミノナノン酸、11-アミノウン
10 デカン酸、12-アミノドデカン酸、13-アミノトリデカン酸などが挙げられる。

本発明においては、これらラクタム類、ジアミン、ジカルボン酸、 ω アミノカルボン酸は、単独あるいは二種以上の混合物にして重縮合を行って得られる共重合ポリアミド類はいずれも使用することができる。

15 また、これらラクタム類、ジアミン、ジカルボン酸、 ω アミノカルボン酸は、重合反応機内で低分子量のオリゴマーの段階まで重合し、押出機等で高分子量化したのもも好適に使用することができる。

特に本発明で有用に用いることのできるポリアミドとしては、ポリアミド6、ポリアミド6, 6、ポリアミド4, 6、ポリアミド11、ポリアミド12、ポリ
20 アミド6, 10、ポリアミド6, 12、ポリアミド6/6, 6、ポリアミド6/6, 12、ポリアミド6, MXD (m-キシリレンジアミン)、ポリアミド6, T、ポリアミド6, I、ポリアミド6/6, T、ポリアミド6/6, I、ポリアミド6, 6/6, T、ポリアミド6, 6/6, I、ポリアミド6/6, T/6, I、ポリアミド6, 6/6, T/6, I、ポリアミド6/12/6, T、ポリ
25 アミド6, 6/12/6, T、ポリアミド6/12/6, I、ポリアミド6, 6/12/6, Iなどが挙げられ、複数のポリアミドを押出機等で共重合化したポリアミド類も使用することができる。好ましいポリアミドは、ポリアミド6、ポリアミド6, 6、ポリアミド6/6, 6及び、それらの混合物である。

最も好ましいポリアミドは、ポリアミド6, 6または、ポリアミド6, 6とポ

リアミド6の混合物である。

ポリアミド6, 6とポリアミド6の混合物である場合のポリアミド6, 6の量は、使用するすべてのポリアミドを100重量%としたとき70重量%以上であることが望ましい。より好ましくは85重量%以上である。

5 本発明で使用されるポリアミドの好ましい粘度数はISO 307 : 1994に準拠し96%硫酸で測定した粘度数が100~130 ml/gであるポリアミドである。粘度数が上述範囲内のポリアミドを使用する事により、樹脂組成物の流動性と機械的特性のバランスをより高めることが可能となる。より好ましい粘度数の範囲は、110~128 ml/gである。

10 本発明のリレーブロックに使用可能なポリアミドは粘度数の異なる複数のポリアミドの混合物であっても良い。複数のポリアミドを使用した場合においてもそのポリアミド混合物の粘度数は上述した範囲内にあることが望ましい。ポリアミド混合物が上述の粘度数の範囲内にあることを確認するためには、所望の混合比で混合したポリアミド混合物の粘度数を実測することにより容易に確かめることができる。

15 ポリアミドの末端基は、ポリフェニレンエーテルとの反応に関与する。ポリアミドは末端基として一般にアミノ基、又はカルボキシル基を有しているが、一般的にカルボキシル基濃度が高くなると、耐衝撃性が低下し、流動性が向上し、逆にアミノ基濃度が高くなると耐衝撃性が向上し、流動性が低下する。

20 本発明における、これらの末端基の好ましい比はアミノ基/カルボキシル基濃度比で、9/1~1/9であり、より好ましくは6/4~1/9、更に好ましくは5/5~1/9である。

また、末端のアミノ基の濃度は 5×10^5 mol/g以下であることが好ましい。更に好ましくは 4×10^5 mol/g以下であり、最も好ましくは 3.5×10^5 mol/g以下である。下限は特に制限はないが、 1×10^5 mol/g以上であることが望ましい。末端アミノ基の濃度が 5×10^5 mol/g以下にすることで、組成物の金型内流動性の大幅な低下、成形品の加熱後の変形の増大、成形片へのシワ模様（湯ジワ）の発生を防止できる。

これらポリアミド樹脂の末端基の調整方法は、当業者には明らかであるような

公知の方法を用いることができる。例えばポリアミド樹脂の重合時に所定の末端濃度となるようにジアミン化合物、モノアミン化合物、ジカルボン酸化合物、モノカルボン酸化合物などから選ばれる１種以上を添加する方法が挙げられる。

- 5 また、本発明においては、ポリアミド樹脂によって樹脂組成物に付与される耐熱安定性をさらに向上させる目的で、樹脂組成物中に遷移金属及び（又は）ハロゲンが存在させても構わない。遷移金属の種類に関しては特に制限はないが、銅、セリウム、ニッケル、コバルトが好ましく、特に銅が好ましい。また、ハロゲンの中でも、臭素又はヨウ素が好ましく使用できる。

- 10 遷移金属の好ましい量は樹脂組成物中に１０ppm以上２００ppm未満である。さらに好ましくは１０ppm以上１００ppm未満である。また、ハロゲンの好ましい量は５００ppm以上１５００ppm未満であり、より好ましくは、７００ppm以上１２００ppm未満である。

- 15 これら遷移金属及び（又は）ハロゲンの樹脂組成物への添加方法としては、例えば、ポリアミド／ポリカルボン酸エーテルの組成物を熔融混練する時に粉体として添加する方法、ポリアミドの重合時に添加する方法、ポリアミドに高濃度で添加したマスターペレットを作成した後、このマスターペレットを樹脂組成物へ添加する方法等が挙げられるが、いずれの方法をとっても構わない。これらの方法の中で好ましい方法は、ポリアミドの重合時に添加する方法、又はポリアミドに高濃度で添加したマスターペレットを作成したのち添加する方法であり、ポリアミドに高濃度で添加したマスターペレットを作成したのち添加する方法が最も好ましい。

- 20 ポリアミドに高濃度で添加したマスターペレットを作成した後、このマスターペレットを樹脂組成物へ添加する方法の中でも特に好ましい方法としては、遷移金属を５００ppm以上、ハロゲンを１５，０００ppm以上含むポリアミド６ベースのマスターペレットとして添加する方法が挙げられる。この方法をとることにより、耐熱エージング時の機械的特性の低下を更に抑制する事ができる（耐熱安定性の向上）。この理由は定かではないが、遷移金属やハロゲンが、結晶性の低いポリアミド６中に存在する方がイオン化しやすく、ポリアミド安定化に寄与しやすいことが要因の一つと考えられる。

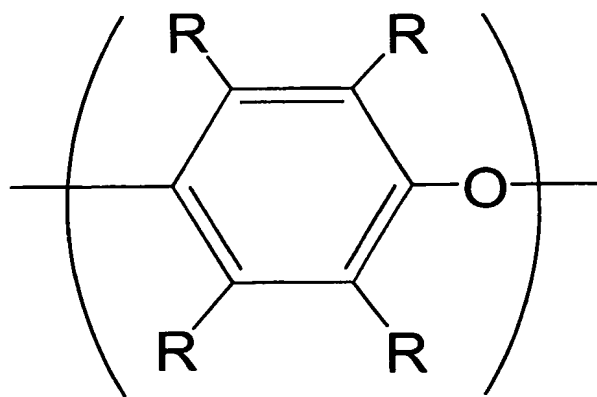
また、本発明においては、上述したものの他に、公知の有機安定剤も問題なく使用することができる。有機安定剤の例としては、イルガノックス 1098（チバスペシャリティーケミカルズ製）等に代表されるヒンダードフェノール系酸化防止剤、イルガフォス 168（チバスペシャリティーケミカルズ製）等に代表されるリン系加工熱安定剤、HP-136（チバスペシャリティーケミカルズ製）に代表されるラクトン系加工熱安定剤、イオウ系耐熱安定剤、ヒンダードアミン系光安定剤等が挙げられる。

これら有機安定剤の中でもヒンダードフェノール系酸化防止剤、リン系加工熱安定剤、もしくはその併用がより好ましい。

10 これら有機安定剤の好ましい配合量は、ポリアミド樹脂の 100 重量部に対して、0.001～1 重量部である。

さらに、上記の他にポリアミドに添加することが可能な公知の添加剤等もポリアミド 100 重量部に対して 10 重量部未満の量で添加してもかまわない。

本発明で使用できるポリフェニレンエーテルとは、下記式（1）の構造単位からなる、ホモ重合体及び／または共重合体である。



(1)

20 [式中、Oは酸素原子、Rは、それぞれ独立して、水素、ハロゲン、第一級もしくは第二級の低級アルキル、フェニル、ハロアルキル、アミノアルキル、炭化水素オキシ、又はハロ炭化水素オキシ（但し、少なくとも2個の炭素原子がハロゲン原子と酸素原子を隔てている）を表わす。]

本発明のポリフェニレンエーテルの具体的な例としては、例えば、ポリ（2，

6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-6-エチル-1, 4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-6-フェニル-1, 4-フェニレンエーテル)、ポリ(2, 6-ジクロロ-1, 4-フェニレンエーテル)等が挙げられ、さらに2, 6-ジメチルフェノールと他のフェノール類との
5 共重合体(例えば、特公昭52-17880号公報に記載されてあるような2, 3, 6-トリメチルフェノールとの共重合体や2-メチル-6-ブチルフェノールとの共重合体)のごときポリフェニレンエーテル共重合体も挙げられる。

これらの中でも特に好ましいポリフェニレンエーテルとしては、ポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル)、2, 6-ジメチルフェノールと2, 3, 6-トリメチルフェノールとの共重合体、またはこれらの混合物である。
10

本発明で用いるポリフェニレンエーテルの製造方法は公知の方法で得られるものであれば特に限定されるものではなく、例えば、米国特許第3306874号明細書、同第3306875号明細書、同第3257357号明細書及び同第3257358号明細書、特開昭50-51197号公報、特公昭52-17880号公報及び同63-152628号公報等に記載された製造方法等が採用される。
15

本発明のリレーブロックを構成するポリフェニレンエーテルの還元粘度(0.5g/dlクロロホルム溶液、30℃、ウベローデ型粘度管で測定)の好ましい範囲は、0.40dl/g~0.45dl/gの範囲内である。より好ましくは、
20 0.41dl/g~0.45dl/gの範囲である。

本発明においては、2種以上の還元粘度の異なるポリフェニレンエーテルをブレンドしたものであっても、混合物の還元粘度が上述の範囲内に入っていれば好ましく使用することができる。

また、本発明に使用できるポリフェニレンエーテルは、重合溶媒として使用された有機溶剤が、ポリフェニレンエーテル100重量部に対して5重量%未満の量でポリフェニレンエーテル中に残存していても構わない。これら重合溶媒として使用された後に残存している有機溶剤は、重合後の乾燥工程で完全に除去するのは困難であり、通常数百ppmから数%の範囲で残存しているものである。ここでいうポリフェニレンエーテルの重合溶媒のための有機溶媒としては、トルエ

ン、キシレンの各異性体、エチルベンゼン、炭素数1～5のアルコール類、クロロホルム、ジクロルメタン、クロルベンゼン、ジクロルベンゼン等の1種以上が挙げられる。

また、本発明で利用できるポリフェニレンエーテルは、全部又は一部が変性されたポリフェニレンエーテルであっても構わない。ここでいう変性されたポリフェニレンエーテルとは、分子構造内に少なくとも1個の炭素-炭素二重結合又は三重結合、及び少なくとも1個のカルボン酸基、酸無水物基、アミノ基、水酸基又はグリシジル基を有する、少なくとも1種の変性化合物で変性されたポリフェニレンエーテルを指す。

10 該変性されたポリフェニレンエーテルの製法としては、ラジカル開始剤の存在下又は不存在下で、(1) 100℃以上、ポリフェニレンエーテルのガラス転移温度未満の範囲の温度でポリフェニレンエーテルを溶融させることなく変性化合物と反応させる方法、(2) ポリフェニレンエーテルのガラス転移温度以上360℃以下の範囲の温度で変性化合物と溶融混練し反応させる方法、(3) ポリフェニレンエーテルのガラス転移温度未満の温度で、ポリフェニレンエーテルと変性化合物を溶液中で反応させる方法等が挙げられ、これらいずれの方法でも構わないが、(1) 又は (2) の方法が好ましい。

次に分子構造内に少なくとも1個の炭素-炭素二重結合又は三重結合、及び少なくとも1個のカルボン酸基、酸無水物基、アミノ基、水酸基又はグリシジル基を有する少なくとも1種の変性化合物について具体的に説明する。

分子内に炭素-炭素二重結合、及びカルボン酸基又は酸無水物基を同時に有する変性化合物としては、マレイン酸、フマル酸、クロロマレイン酸、シス-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸及びこれらの酸無水物などが挙げられる。特にフマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸が良好で、フマル酸、無水マレイン酸が特に好ましい。また、これら不飽和ジカルボン酸の2個のカルボキシル基のうちの1個または2個がエステルになっているものも使用可能である。

分子内に炭素-炭素二重結合及びグリシジル基を同時に有する変性化合物としては、アリルグリシジルエーテル、グリシジルアクリレート、グリシジルメタアクリレート、エポキシ化天然油脂等が挙げられる。これらの中でグリシジルアクリレート、エポキシ化天然油脂等が挙げられる。

リレート、グリシジルメタアクリレートが特に好ましい。

分子内に炭素-炭素二重結合及び水酸基を同時に有する変性化合物としては、
アリルアルコール、4-ペンテン-1-オール、1,4-ペンタジエン-3-オールなどの一般式 $C_nH_{2n-3}OH$ (n は正の整数)の不飽和アルコール、一般
5 式 $C_nH_{2n-5}OH$ 、 $C_nH_{2n-7}OH$ (n は正の整数)等の不飽和アルコール
等が挙げられる。

上述した変性化合物は、それぞれ単独で用いても良いし、2種以上を組み合わせ
て用いても良い。

変性されたポリフェニレンエーテルを製造する際の変性化合物の添加量は、ポ
10 リフェニレンエーテル100重量部に対して0.1~10重量部が好ましく、更
に好ましくは0.3~5重量部である。

ラジカル開始剤を用いて変性されたポリフェニレンエーテルを製造する際の好
ましいラジカル開始剤の量は、ポリフェニレンエーテル100重量部に対して0.
001~1重量部である。

15 また、変性されたポリフェニレンエーテルへの変性化合物の付加率は、0.0
1~5重量%が好ましい。より好ましくは0.1~3重量%である。

該変性されたポリフェニレンエーテル中には、未反応の変性化合物及び/または
は、変性化合物の重合体が1重量%未満の量であれば残存していても構わない。

また、変性されたポリフェニレンエーテル中に残存する変性化合物及び/また
20 は、変性化合物の重合体の量を減少させるために、該変性されたポリフェニレン
エーテルを製造する際に、必要に応じてアミド結合及び/またはアミノ基を有す
る化合物を添加しても構わない。

ここでいうアミド結合を有する化合物とは、分子構造中にアミド結合 $\{-NH-C(=O)-\}$ 構造を有する化合物であり、アミノ基を有する化合物とは末端
25 に $\{-NH_2\}$ 構造を有する化合物である。これらアミド結合及び/またはアミ
ノ基を有する化合物の具体例としては、オクチルアミン、ノニルアミン、テトラ
メチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等の脂肪族アミン類、アニリン、*m*-
フェニレンジアミン、*p*-フェニレンジアミン、*m*-キシリレンジアミン、*p*-
キシリレンジアミン等の芳香族アミン類、上記アミン類とカルボン酸、ジカル

ボン酸等との反応物、 ϵ -カプロラクタム等のラクタム類及び、ポリアミド樹脂等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

これらアミド結合またはアミノ基を有する化合物を添加する際の好ましい添加量は、ポリフェニレンエーテル100重量部に対し0.001重量部以上、5重量部未満である。好ましくは0.01重量部以上、1重量部未満、より好ましくは0.01重量部以上～0.1重量部未満である。

また、本発明では、スチレン系熱可塑性樹脂をポリアミドとポリフェニレンエーテルの合計100重量部に対し、50重量部未満の量であれば配合しても構わない。

10 本発明でいうスチレン系熱可塑性樹脂の例としては、ホモポリスチレン、ゴム変性ポリスチレン(HIPS)、スチレン-アクリロニトリル共重合体(AS樹脂)、スチレン-ゴム質重合体-アクリロニトリル共重合体(ABS樹脂)等が挙げられる。

また、ポリフェニレンエーテルの安定化の為に公知となっている各種安定剤も15 添加することができる。安定剤の例としては、酸化亜鉛、硫化亜鉛等の金属系安定剤、ヒンダードフェノール系安定剤、リン系安定剤、ヒンダードアミン系安定剤等の有機安定剤であり、これらの好ましい配合量は、ポリフェニレンエーテル100重量部に対して5重量部未満である。

更に、ポリフェニレンエーテルに添加することが可能な公知の添加剤等もポリ20 フェニレンエーテル100重量部に対して10重量部未満の量で添加しても構わない。

本発明で使用する事の出来る、少なくとも1個の芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックと少なくとも1個の共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックとからなるブロック共重合体において、該ブロック共重合体の一部を構成する芳香族ビニル化合物の具体例としてはスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等が挙げられるが、これらに限定されるわけではない。これらの芳香族ビニル化合物は2種以上組み合わせて用いてもよい。スチレンは特に好ましい。

また、該ブロック共重合体の一部を構成する共役ジエン化合物の具体例としては、ブタジエン、イソプレン、ピペリレン、1,3-ペンタジエン等が挙げられ

るが、これらに限定されるわけではない。これらの共役ジエン化合物は2種以上組み合わせて用いてもよい。ブタジエン、イソプレン又はこれらの組み合わせが好ましい。

本明細書及び添付の請求の範囲で言うところの「主体とする」とは、少なくとも
5 も50%以上の量を含むという事を意味し、より好ましくは70%以上の量を含むという事を意味する。

ブロック共重合体の共役ジエン化合物としてブタジエンを使用する場合は、ポリブタジエンブロック部分のマイクロ構造は1, 2-ビニル結合量と3, 4-ビニル結合量の合計量が5~80%である事が好ましく、さらには10~50%が好
10 ましく、15~40%が最も好ましい。通常、共役ジエン化合物の結合形態として、1, 2-ビニル結合、3, 4-ビニル結合、1, 4-ビニル結合があるが、ここで言うビニル結合量とは、重合時の共役ジエン化合物の結合形態の割合を示すものである。例えば、1, 2-ビニル結合量とは、上記3種の結合形態中の1, 2-ビニル結合の割合を意味するものであり、赤外分光光度計、核磁気共鳴
15 等によって容易に知ることができる。

本発明における少なくとも1個の芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックと少なくとも1個の共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックとからなるブロック共重合体は、芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロック(i)と共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロック(ii)が、i-ii型、i-
20 ii-ii型、i-ii-ii-ii型の中から選ばれる結合形式を有するブロック共重合体である事が好ましい。これらの中でもi-ii-ii型、i-ii-ii-ii型がより好ましく、更にはi-ii-ii型が最も好ましい。これらはもちろん混合物であつても構わない。

本発明においては、芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物の水素添加された
25 ブロック共重合体を使用することもできる。すなわち、この水素添加されたブロック共重合体とは、上述の芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物のブロック共重合体中の脂肪族二重結合を水素添加処理することにより、0を越えて100%までの範囲内の二重結合に対する水素添加処理割合において制御したものをいう。該水素添加されたブロック共重合体の好ましい水素添加率は50%以上であり、

より好ましくは80%以上、最も好ましくは95%以上である。

本発明において、芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物の（場合により水素添加された）ブロック共重合体は数平均分子量150,000以上のブロック共重合体であることが望ましい。

- 5 本発明でいう数平均分子量とは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定装置を用いて、紫外分光検出器で測定し、標準ポリスチレンで換算した数平均分子量の事を指す。この時、重合時の触媒失活に起因した低分子量成分が検出されることがあるが、その場合は分子量計算に低分子量成分は含めない。通常、計算された正しい分子量分布（重量平均分子量／数平均分子量）は1.0～1.1
- 10 の範囲内である。

本発明においては、芳香族ビニル化合物を主体とする一つの重合体ブロックの数平均分子量は、30,000以上である事が望ましい。芳香族ビニル化合物を主体とする一つの重合体ブロックの数平均分子量を30,000以上とする事により、ブロック共重合体中の芳香族ビニル化合物ブロックと、ポリフェニレンエーテルと相溶化しやすくなる。

- 15 芳香族ビニル化合物を主体とする一つの重合体ブロックの数平均分子量は、上述したブロック共重合体の数平均分子量を用いて、下式により求めることができる。

$$M_n(a) = \{M_n \times a / (a + b)\} / N$$

- 20 [上式中において、 $M_n(a)$ は芳香族ビニル化合物を主体とする一つの重合体ブロックの数平均分子量、 M_n は少なくとも1個の芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックと少なくとも1個の共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックとからなるブロック共重合体の数平均分子量、 a はブロック共重合体中のすべての芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックの重量%、 b はブロック
- 25 共重合体中のすべての共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックの重量%、そして N はブロック共重合体中の芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックの数を表す。]

これら本発明中で用いることのできる、これらブロック共重合体は、本発明の趣旨に反しない限り、結合形式の異なるもの、芳香族ビニル化合物種の異なるも

の、共役ジエン化合物種の異なるもの、1, 2-結合ビニル含有量もしくは1, 2-結合ビニル含有量と3, 4-結合ビニル含有量の異なるもの、芳香族ビニル化合物成分含有量の異なるもの、水素添加率の異なるもの等の各々について2種以上を混合して用いても構わない。

- 5 また、本発明で使用するこれらブロック共重合体は、全部又は一部が変性されたブロック共重合体であっても構わない。

ここでいう変性されたブロック共重合体とは、分子構造内に少なくとも1個の炭素-炭素二重結合又は三重結合、及び少なくとも1個のカルボン酸基、酸無水物基、アミノ基、水酸基又はグリシジル基を有する、少なくとも1種の変性化合物

- 10 物で変性されたブロック共重合体を指す。

該変性されたブロック共重合体の製法としては、ラジカル開始剤の存在下又は不存在下で、(1) ブロック共重合体の軟化点温度以上250℃以下の範囲の温度で変性化合物と熔融混練し反応させる方法、(2) ブロック共重合体の軟化点以下の温度で、ブロック共重合体と変性化合物を溶液中で反応させる方法

- 15 (3) ブロック共重合体の軟化点以上の温度で、ブロック共重合体と変性化合物を熔融させることなく反応させる方法等が挙げられ、これらいずれの方法でも構わないが、(1)の方法が好ましく、更には(1)の中でもラジカル開始剤存在下で行う方法が最も好ましい。

- 20 ここでいう分子構造内に少なくとも1個の炭素-炭素二重結合又は三重結合、及び少なくとも1個のカルボン酸基、酸無水物基、アミノ基、水酸基又はグリシジル基を有する少なくとも1種の変性化合物とは、変性されたポリフェニレンエーテルで述べた変性化合物と同じものが使用できる。

さらに、本発明の樹脂組成物において、オイルを存在させても構わない。

- 25 本発明でいうオイルとは、30℃において液状の無機または有機の油脂を指し、合成油、鉱物油、動物油、植物油等いずれであっても構わない。これらの中で好ましいオイルとしては大豆油・アマニ油等の植物油、ナフテン系オイル、パラフィン系オイル、芳香族系オイル、ベンジルトルエン等に代表される熱媒用オイルが挙げられる。これらの中でより好ましいオイルは、ナフテン系オイル、パラフィン系オイル、芳香族系オイルである。

これらオイルは一般に芳香族環、ナフテン環及びパラフィン鎖の三成分が組み合わさった混合物であって、パラフィン鎖の炭素数が50%以上を占めるものがパラフィン系オイルと呼ばれ、ナフテン環炭素数が30~45%のものがナフテン系オイル、芳香族炭素数が30%より多いものが芳香族系オイルと呼ばれる。

- 5 これらの中で特に好ましいオイルは上記したナフテン系オイルまたはパラフィン系オイルであり、パラフィン系オイルが最も好ましい。

- ここでいうパラフィンを主成分とするオイルは詳細には、芳香環含有化合物、ナフテン環含有化合物及びパラフィン系化合物の三者が組み合わさった数平均分子量100~10000の範囲の炭化水素系化合物の混合物であり、パラフィン系化合物の含有量が50重量%以上のものである。
- 10

より詳細には、パラフィン系化合物が50~90重量%、ナフテン環含有化合物が10~40重量%、芳香環含有化合物が5重量%以下の量で組み合わさった数平均分子量は100~2000の間のものであり、更に好ましくは200~1500の間のものである。

- 15 これらオイルで市販されているものの一例を挙げると、ダイアナプロセスオイルFW-380（出光石油化学（株）製）〔動粘度381.6cst（40℃）、平均分子量746、ナフテン環炭素数=27%、パラフィン環炭素数73%〕等が挙げられる。

- これらオイルの添加方法に特に制限はない。ポリアミドとポリフェニレンエーテルの熔融混練時に液体状態で添加しても構わないし、ポリアミド、ポリフェニレンエーテル、及び、少なくとも1個の芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックと少なくとも1個の共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックとからなるブロック共重合体から選ばれる1種以上にあらかじめ配合しておいても構わない。特に、少なくとも1個の芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックと少なくとも1個の共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックとからなるブロック共重合体にオイルをあらかじめ混合する方法が好ましい。
- 20
- 25

オイルをあらかじめブロック共重合体中に混合する事により、シワ状の凹凸の抑制、成形品の加熱時の変形の抑制といった効果をより高めることができる。オイルをブロック共重合体にあらかじめ混合する際の好ましい量はブロック共重合

体100重量部に対して、70重量部未満である。より好ましくは60重量部未満である。

また、本発明の樹脂組成物の製造の際に相溶化剤を添加しても構わない。相溶化剤を使用する主な目的は、ポリアミド-ポリフェニレンエーテル混合物の物理的性質を改良することである。本発明で使用する相溶化剤とは、ポリフェニレンエーテル、ポリアミドまたはこれら両者と相互作用する多官能性の化合物を指すものである。この相互作用は化学的（たとえばグラフト化）であっても、または物理的（たとえば分散相の表面特性の変化）であってもよい。いずれにしても得られるポリアミド-ポリフェニレンエーテル混合物は改良された相溶性を示す。

10 本発明で使用するこことのできる相溶化剤の例としては、特開平8-8869号公報及び特開平9-124926号公報等に詳細に記載されており、これら公知の相溶化剤はすべて使用可能であり、併用使用も可能である。

これら、種々の相溶化剤の中でも、特に好適な相溶化剤の例としては、マレイン酸、無水マレイン酸、クエン酸が挙げられる。

15 本発明における相溶化剤の好ましい量は、ポリアミドとポリフェニレンエーテルの混合物100重量部に対して0.01~20重量部であり、より好ましくは0.1~10重量部である。

本発明の樹脂組成物を含んで構成されるリレーブロックはさらに難燃剤を含んでもよい。この場合の難燃剤としては実質的にハロゲンを含まない無機または有機の難燃剤がより好ましい。

本発明における実質的にハロゲンを含まないとは、難燃剤を含むリレーブロック中のハロゲン濃度が2重量%未満の量である。より好ましくは、1重量%未満であり、より好ましくは0.5重量%未満である。

本発明の実質的にハロゲンを含まない難燃剤を含む樹脂組成物の難燃性は、FVSS 571.302規格に従い2mm厚の平板の燃焼速度が20mm/分未満である事が望ましい。より好ましくは15mm/分未満である。1mm厚の平板での燃焼速度の好ましい値は40mm/分未満である。

難燃剤の配合量としては、上述した方法に従って測定した難燃性を向上させる量以上であれば構わない。具体的には、燃焼速度を10%以上遅くできる配合量

であればよく、難燃剤の量としては樹脂組成物中に約5～約25重量%配合するのが好ましい。

- 使用可能な難燃剤の例としては水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム等に代表される公知の無機難燃剤、メラミン、シアヌル酸やこれらの塩に代表される
- 5 含窒素環状化合物、トリフェニルフォスフェートや水酸化トリフェニルフォスフェート、ビスフェノールAビス（ジフェニルホスフェート）等に代表される有機リン酸エステル類、ポリリン酸アンモニウムやポリリン酸メラミン等に代表されるリン酸系含窒素化合物、特開平11-181429号公報に記載されてあるようなホスファゼン系化合物、ホウ酸亜鉛等にホウ酸化合物、シリコンオイル類、
- 10 赤燐やその他公知の難燃剤が挙げられ、これらの中で、メラミン、シアヌル酸やこれらの塩に代表される含窒素環状化合物、トリフェニルフォスフェートや水酸化トリフェニルフォスフェート及びビスフェノールAビス（ジフェニルホスフェート）等に代表される有機リン酸エステル類、ポリリン酸アンモニウムやポリリン酸メラミン等に代表されるリン酸系含窒素化合物、特開平11-181429
- 15 号公報に記載されてあるようなホスファゼン系化合物、ホウ酸化合物、シリコンオイル類がより好ましく使用可能である。

また、本発明においては、滴下防止剤として知られるテトラフルオロエチレン等に代表されるフッ素系ポリマーも、リレーブロック中のハロゲン濃度が2重量%未満の量であれば、難燃剤として使用可能である。

- 20 より好ましい難燃剤の添加形態としては、樹脂組成物中の分散相樹脂と連続相樹脂にそれぞれ難燃剤を配合する添加形態が挙げられる。具体的には、リン酸エステル類、含窒素環状化合物、リン酸系含窒素化合物、ホスファゼン系化合物、ホウ酸化合物、シリコンオイルから選ばれる1種以上の難燃剤を各々の相に配合する方法が挙げられる。

- 25 更には分散相樹脂と連続相樹脂に異なる難燃剤を配合する事が最も好ましい。具体的には、分散相にリン酸エステル類、リン酸系含窒素化合物、ホスファゼン系化合物、シリコンオイルから選ばれる1種以上を配合し、連続相に含窒素環状化合物、リン酸系含窒素化合物、ホウ酸化合物から選ばれる1種以上を配合する事が望ましい。

本発明では、上記した成分のほかに、本発明の効果を損なわない範囲で必要に応じて付加的成分を添加しても構わない。

付加的成分の例としては、ポリエステル、ポリオレフィン等の他の熱可塑性樹脂、無機充填材（タルク、カオリン、ゾノトライト、ワラストナイト、酸化チタン、チタン酸カリウム、炭素繊維、ガラス繊維など、）、無機充填材と樹脂との親和性を高める為の公知のシランカップリング剤、可塑剤（低分子量ポリオレフィン、ポリエチレングリコール、脂肪酸エステル類等）及び、カーボンブラック等の着色剤、カーボンファイバー、導電性カーボンブラック及びカーボンフィブリル等の導電性付与材、帯電防止剤、各種過酸化物、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤等である。

これらの成分の具体的な添加量は、樹脂組成物中の50重量%以下である。より好ましい量は20重量%未満であり、最も好ましくは10重量%以下である。

本発明の組成物を得るための具体的な加工機械としては、例えば、単軸押出機、二軸押出機、ロール、ニーダー、プラストグラフ、バンバリーミキサー等が挙げられるが、中でも最も好ましく、特に、上流側供給口と10カ所以上の下流側供給口を備えた二軸押出機が最も好ましい。

本発明の樹脂組成物を得るための熔融混練温度は特に限定されるものではないが、混練状態等を考慮して通常240～360℃の中から好適な組成物が得られる条件を任意に選ぶことができる。

このようにして得られる本発明の組成物は、従来より公知の種々の方法、例えば、射出成形により各種部品の成形体として利用できる。

以下、実施例により本発明の実施の形態をさらに詳しく説明する。

<実施例1～6及び比較例1、2>

まず以下に、本実施形態で使用した原料について説明する。

25 (使用した原料)

(a) ポリフェニレンエーテル

ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)

還元粘度=0.42dl/g (ウベローデ型粘度管で測定)

(b) ポリアミド

PA 6, 6-1

ポリアミド 6, 6

粘度数 = 140 ml/g (ISO 307:1994 準拠、96% 硫酸 / 以降も同様)

5 末端アミノ基濃度 = $4.5 \times 10^5 \text{ mol/g}$

末端カルボキシル基濃度 = $7.5 \times 10^5 \text{ mol/g}$

PA 6, 6-2

ポリアミド 6, 6

粘度数 = 120 ml/g

10 末端アミノ基濃度 = $3 \times 10^5 \text{ mol/g}$

末端カルボキシル基濃度 = $1.1 \times 10^6 \text{ mol/g}$

PA 6, 6-3

ポリアミド 6, 6

粘度数 = 120 ml/g

15 末端アミノ基濃度 = $5.2 \times 10^5 \text{ mol/g}$

末端カルボキシル基濃度 = $6 \times 10^5 \text{ mol/g}$

該ポリアミド中に銅元素を 75 ppm, ヨウ素を 2500 ppm 含む。

PA 6, 6-MB

ポリアミド 6, 6

20 粘度数 = 120 ml/g

末端アミノ基濃度 = $3 \times 10^5 \text{ mol/g}$

末端カルボキシル基濃度 = $1.1 \times 10^6 \text{ mol/g}$

該ポリアミド中に銅元素を 900 ppm, ヨウ素を 18000 ppm 含むマ

スターペレット

25 PA 6-MB

ポリアミド 6

粘度数 = 120 ml/g

末端アミノ基濃度 = 50 ミリ当量 / kg

末端カルボキシル基濃度 = 65 ミリ当量 / kg

該ポリアミド中に銅元素を 900 ppm, ヨウ素を 18000 ppm 含むマ
スターペレット

(c) 少なくとも 1 個の芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックと、少
なくとも 1 個の共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックとからなるブロッ

5 ク共重合体

SEBS-1

構造：ポリスチレンー水素添加ポリブタジエンーポリスチレンの各ブロッ
クからなる共重合体

数平均分子量 = 246,000

10 ポリスチレンブロック 1 個あたりの数平均分子量 = 40,600

スチレン成分合計含有量 = 33 重量%

1, 2-ビニル結合量 = 33% (水素添加ポリブタジエンブロックにおけ
る、上述の定義に従ったビニル結合量%。以下同様)

ポリブタジエン部の水素添加率 = 98% 以上

15 SEBS-2

構造：ポリスチレンー水素添加ポリブタジエンーポリスチレンの各ブロッ
クからなる共重合体

数平均分子量 = 170,000

ポリスチレンブロック 1 個あたりの数平均分子量 = 29,800

20 スチレン成分合計含有量 = 35 重量%

1, 2-ビニル結合量 = 38%

ポリブタジエン部の水素添加率 = 98% 以上

パラフィン系オイルを 35 重量% 含有

ブロック共重合体の数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ
25 ー測定装置 (以下、単に GPC と略す) [GPC SYSTEM 21 : 昭和電工
(株) 製] を用いて、紫外分光検出器 [UV-41 : 昭和電工 (株) 製] で測定
し標準ポリスチレンで換算し算出した。[溶媒 : クロロホルム、温度 : 40℃、
カラム : サンプル側 (K-G, K-800RL, K-800R)、リファレンス
側 (K-805L × 2 本)、流量 10 ml / 分、測定波長 : 254 nm、圧力

15 ~ 17 kg/cm²]

実施例及び比較例で行った各評価試験は、以下のようにして行った。

1. リレーブロック中のポリフェニレンエーテルの還元粘度

リレーブロック成形品を約20g採取し、そのすべてをマイクロトームで約20
5 μm厚みにスライスし、50mlのクロロホルムでソックスレー抽出した。得ら
れたクロロホルム溶液（クロロホルムに可溶の成分：主としてポリフェニレンエ
ーテルとブロック共重合体が含有されている）を、300gのメタノールに滴下
し晶析させ、濾過し、120℃で3時間真空乾燥した。得られたパウダー1gを
10 塩化メチレン50mlに溶解し、冷凍庫で12時間静置した。12時間後に析出
した成分（ポリフェニレンエーテル成分のみが析出）のみを濾別し、120℃で
3時間真空乾燥した。

この得られたパウダー0.5gを50mlのクロロホルムに溶解し、ウペロー
デ型粘度管で粘度を測定した。

2. メルトポリリュームレート (MVR)

15 ISO1133のB法に従い試験温度280℃、荷重5.0Nで測定した。
この測定は異なるペレット3点について測定し、それらの加算平均をもってMVR
値とした。

3. 吸水時の寸法変化率

熔融温度290℃、金型温度90℃とする以外はISO15103-2に従い
20 成形したISO294-3:1996規定のタイプD2平板（厚み2mm）を用
いて、吸水処理前後の寸法の変化を下式により算出した。

$$S_{wp} = 100 (l_2 - l_1) / l_1$$

ここで、 S_{wp} は、吸水後の寸法変化率を表す。

25 l_1 は成形したタイプD2平板を温度23℃、湿度50%環境下に48時間静置
し、状態調整した後の流動方向に平行な方向の長さ（単位mm）を表す。

l_2 は、状態調整し寸法を測定したタイプD2平板を温度90℃、湿度95%環
境下に72時間静置したのち取り出し、成形片表面の水分をふき取り、温度23
℃、湿度50%環境下に30分静置した後の流動方向に平行な方向の長さ（単位
mm）を表す。

この時の l_1 及び l_2 は、成形片の幅方向の中心点を、0.01mmオーダーまで測定可能な装置で測定した。

なお、この測定は、異なる5点の試験片で実施し、それらの加算平均でもって吸水時の寸法変化率とした。

5 4. 成形収縮異方性

ISO 15103-2:1997に規定された成形条件にて熔融温度290℃、金型温度90℃で成形したISO 294-3:1996に規定されている厚み2mmのタイプD2平板成形片を用いてISO 294-4:1997に従い、流動方向に平行な成形収縮率(S_{Mp})と流動方向に直角な成形収縮率(S_{Mn})を測定した。

なお、成形直後にアルミコートされた防湿袋中に入れ、シールし温度23℃の部屋に24時間静置し状態調整を実施後に収縮率を測定した。

S_{Mp} と S_{Mn} から下式により成形収縮異方性(S_{ratio})を計算した。

$$S_{ratio} = S_{Mn} / S_{Mp}$$

15 5. 荷重たわみ温度

ASTM D648-95に従い試験片幅約6.4mmの試験片を用い、応力1.82MPaで測定で測定した。この測定は異なる5つの試験片について実施し、それらの加算平均をもつて荷重たわみ温度とした。

6. プスパー勘合用スリット部の変形量

20 SG260M-S射出成形機〔住友重機械工業(株)製〕を用いて、図1に示すようなリレーブロックを成形した。なお、この成形したリレーブロックの重量は310gであり、ゲート数は8箇所であり、薄肉部の最小厚みは0.15mm、厚肉部の最大厚みは2.5mmであった。

25 この時の射出成形機のシリンダー温度は290℃であり、金型温度は50℃であった。なお、成形サイクルは45秒とした。射出圧力はリレーブロックが充填できる最小圧力に設定し、更に射出時の最高圧力の70%の保圧をかけて成形した。成形した成形片は、温度23℃、湿度50%の環境下に48時間静置した後、図2の模式図に示した形状のプスパー勘合用スリット廻りに、該スリットを構成する対面して配置された平行面の最上部における平行面間の距離(内側の間隔)

を接触式三次元寸法測定機にて測定し、その最大値と最小値の差を求め、その差を単位長さ（定義は上述）で除した数値とした。

7. 湯ジワ（複数の並行する凹凸状のシワ模様）の有無の確認

- 5 外観評価用リレーブロックを10個成形し、これら成形片のすべてについて、
図3Aに示したような複数の並行する凹凸状のシワの有無を目視にて確認した。
なお、この際、図3Bに示したような単一で存在する凹状シワ（この場合はウェルド部のシワであった）がいくつか確認されたリレーブロックが認められたが、これらはシワの数より除外した。

実施例1

- 10 上流側に1カ所と、押出機中央部に1カ所の供給口を有する二軸押出機〔ZSK-40：ウェルナー&フライデラー社製（ドイツ）〕のシリンダー温度を上流側供給口（以下メイン-Fと略記）より押出機中央部供給口（以下サイド-Fと略記）までを320℃、サイド-Fからダイまでを280℃に設定した。

- 15 表1記載の割合に従い、メイン-FよりPPE-L、SEBS-1、及び相溶化剤としてポリ(2-オキソノルボルギン)の無水マレイン酸（以下、単にMAHと略記）をそれぞれ均一混合したものを供給し、サイド-Fより表1記載の割合の量のPA6,6-3を供給し、熔融混練してペレットを得た。得られたペレットへの吸湿を防止するため、押出後、ただちにアルミニウムコートされた防湿袋に入れた。

- 20 なお、このときのスクリュウ回転数は300回転/分とし、吐出量は80kg/hであった。また、サイド-Fのあるバレルの直前のバレルと、ダイ直前のバレルにそれぞれ開口部を設け、真空吸引することにより残存揮発分及び残存オリゴマーの除去を行った。この時の真空度は-700mmHgであった。

ここで得られたそれぞれの条件のペレットを用いて、各種測定用の試料とした。この時の成形収縮異方性（ S_{ratio} ）は、0.77であった。

- 25 実施例2～6及び比較例1、2

PPE、SEBS、MAH、PAの各々について、表1記載の割合に配合比を変更した以外はすべて実施例1と同様に実施した。結果は表1に併記した。

表1からわかるように、本発明によれば、上述した近年のリレーブロックに要求される特性（すなわち、リレーブロックを構成する樹脂自体の熔融粘度を低下

／リレーブロックを構成する材料の吸水時の寸法変化率の低下／リレーブロックの成形品が表面上にシワ状の凹凸を持たないこと）を同時に満足すると共に、さらに荷重たわみ温度及びブスパー部分の変形量についても好ましい値を伴った樹脂組成物及び該樹脂組成物を含んで構成されたリレーブロックが供給される。

表 1

[illegible]

産業上の利用可能性

- 本発明の樹脂組成物は、上述のように各種部品の成形体として利用できる。これら各種部品としては、例えばリレーブロック材料等に代表されるオートバイ・自動車の電装部品、ＩＣトレイ材料、各種ディスクプレーヤー等のシャーシー、
- 5 キャビネット等の電気・電子部品、各種コンピューターおよびその周辺機器等の
- ＯＡ部品や機械部品、さらにはオートバイのカウルや、自動車のバンパー・フェンダー・ドアパネル・各種モール・エンブレム・アウトドアハンドル・ドアミラーハウジング・ホイールキャップ・ルーフレール及びそのステイ材・スポイラー等に代表される外装品や、インストゥルメントパネル、コンソールボックス、
- 10 トリム等に代表される内装部品等に好適に使用できる。本発明の樹脂組成物は、これら用途の中で、特にリレーブロック材料用途に最適である。

請求の範囲

1. ポリアミド、ポリフェニレンエーテル、及び少なくとも1個の芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックと少なくとも1個の共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックとからなるブロック共重合体を含む樹脂組成物であって、
- 5 メルトボリュームレート (MVR) [ISO 1133: 1997、B法に従い試験温度 280℃、荷重 5.0 kg で測定] が $60 \text{ cm}^3 / 10 \text{ 分以上}$ で、且つ吸水時の寸法変化率 [吸水処理前の寸法に対する、90℃、湿度 95% で 72 時間吸水処理した後の流動方向の寸法の変化率 (ISO 294-3: 1996 に規定
- 10 される厚み 2 mm のタイプ D2 平板を ISO 15103-2: 1997 に規定された成形条件にて熔融温度 290℃、金型温度 90℃ で成形)] が 1.0% 以下である上記樹脂組成物を含んで構成された、シワ状の凹凸の無いリレーブロック。
2. 該リレーブロックの一部を構成するブスパー勘合部のスリット廻りに、該スリットを通過する方向に配置された同一形状の平行面を有し、該平行面の平行面間の距離の最大値と最小値の差を、該平行面の水平方向の単位長さで除した値) が
- 15 1% 以下である、請求項 1 記載のリレーブロック。
3. 該リレーブロックの肉厚比 (最小肉厚部分の厚みに対する最大肉厚部分の厚みの比) が 10 以上を満足する、請求項 1 記載のリレーブロック。
- 20 4. 該リレーブロック成形時のゲート 1 個あたりの成形品重量が 20 g 以上である、請求項 1 記載のリレーブロック。
5. 該リレーブロックを構成する樹脂組成物の荷重たわみ温度 [ASTM D 648-95 に従い、幅約 6.4 mm の試験片を用い、応力 1.82 MPa で測定] が 105℃ 以上である、請求項 1 記載のリレーブロック。
- 25 6. 該リレーブロックを構成する樹脂組成物の収縮異方性 (ISO 15103-2: 1997 に規定された成形条件にて、熔融温度 290℃、金型温度 90℃ で成形した、ISO 294-3: 1996 に規定された厚み 2 mm のタイプ D2 平板成形片を用いて、ISO 294-4: 1997 に従い測定した、流動方向に平行な成形収縮率に対する流動方向に直角な成形収縮率の比) が 0.70 ~ 1.

30の範囲内である、請求項1記載のリレーブロック。

7. 該樹脂組成物が更にオイルを含む、請求項1記載のリレーブロック。

8. 該樹脂組成物中のポリアミド含有量が55～70重量%である、請求項1記載のリレーブロック。

5 9. 該樹脂組成物中のポリアミドの全量の70重量%以上がポリアミド6, 6である、請求項1記載のリレーブロック。

10. 該樹脂組成物中のポリアミドがポリアミド6, 6とポリアミド6の混合物である、請求項8又は9記載のリレーブロック。

10 11. ポリアミド、ポリフェニレンエーテル、及び少なくとも1個の芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックと少なくとも1個の共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックとからなるブロック共重合体を含む樹脂組成物であつて、実質的にハロゲンを含まない難燃剤を該樹脂組成物の難燃化に有効な量含む上記樹脂組成物を含んで構成されたリレーブロック。

12. 該実質的にハロゲンを含まない難燃剤が、少なくとも2種以上の難燃剤から構成される、請求項11記載のリレーブロック。

13. 該実質的にハロゲンを含まない難燃剤が、ポリアミドの難燃化に有効な難燃剤と、ポリフェニレンエーテルの難燃化に有効な難燃剤の混合物である、請求項11記載のリレーブロック。

14. 該樹脂組成物のメルトボリュウムレート (MVR) [ISO 1133 : 20 1997、B法に従い試験温度280℃、荷重5.0kgで測定] が60cm³/10分以上で、且つ吸水時の寸法変化率[吸水処理前の寸法に対する、90℃、湿度95%で72時間吸水処理した後の流動方向の寸法の変化率 (ISO 294-3 : 1996に規定される厚み2mmのタイプD2平板をISO 15103-2 : 1997に規定された成形条件にて熔融温度290℃、金型温度90℃で成形)] が1.0%以下である、請求項11記載のリレーブロック。

15. 該樹脂組成物の荷重たわみ温度 [ASTM D648-95に従い、幅約6.4mmの試験片を用い、荷重1820kPaで測定] が105℃以上である、請求項11記載のリレーブロック。

16. ポリアミド、ポリフェニレンエーテル、少なくとも1個の芳香族ビニル

- 化合物を主体とする重合体ブロックと少なくとも1個の共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックとからなるブロック共重合体及びオイルを含む樹脂組成物であって、メルトボリュームレート (MVR) [ISO 1133: 1997、B法に従い280℃、荷重5.0 kgで測定] が60 cm³/10分以上で、且つ
- 5 吸水時の寸法変化率 (成形直後の寸法に対する、90℃、湿度95%で72時間吸水処理した後の流動方向の寸法の変化率: ISO 294-3: 1996に規定される厚み2 mmのタイプD2平板をISO 15103-2: 1997に規定された成形条件にて熔融温度290℃、金型温度90℃で成形した成形片を使用) が1.0%以下である、上記樹脂組成物。
- 10 17. 該オイルがパラフィンを主成分とする、請求項16記載の樹脂組成物。
18. 該ポリアミドの、ISO 307: 1994に従い96%硫酸で測定した粘度数が100~130 ml/gである、請求項16記載の樹脂組成物。
19. 該ポリアミドの全量の70重量%以上がポリアミド6, 6である、請求項16記載の樹脂組成物。
- 15 20. 該ポリアミドがポリアミド6, 6とポリアミド6の混合物である、請求項18又は19記載の樹脂組成物。
21. 該樹脂組成物中に、銅、ニッケル、コバルトから選ばれる1種以上の遷移金属が10~200 ppmの量で含まれ、かつ、塩素、ヨウ素、臭素から選ばれる1種以上のハロゲンが500~1500 ppmの量で含まれる、請求項16
- 20 記載の樹脂組成物。
22. 該ポリアミド中に遷移金属及び (又は) ハロゲンがあらかじめ混合された後に、該ポリアミドが該樹脂組成物に配合される、請求項16記載の樹脂組成物。
23. ポリアミド6中に遷移金属および (又は) ハロゲンがあらかじめ高濃度
- 25 (遷移金属について500 ppm以上、ハロゲンについて10000 ppm以上) に混合された後に、該ポリアミド6が該樹脂組成物に配合される請求項22記載の樹脂組成物。
24. 実質的にハロゲンを含まない難燃剤を含む、請求項16記載の樹脂組成物。

25. 該実質的にハロゲンを含まない難燃剤が2種以上の難燃剤の混合物である、請求項24記載の樹脂組成物。

26. 該実質的にハロゲンを含まない難燃剤が、ポリアミドの難燃化に有効な難燃剤と、ポリフェニレンエーテルの難燃化に有効な難燃剤の混合物である、請

5 求項24又は25記載の樹脂組成物。

27. 該樹脂組成物がリレーブロックとして使用される樹脂組成物である、請求項16～26のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

FIG. 1

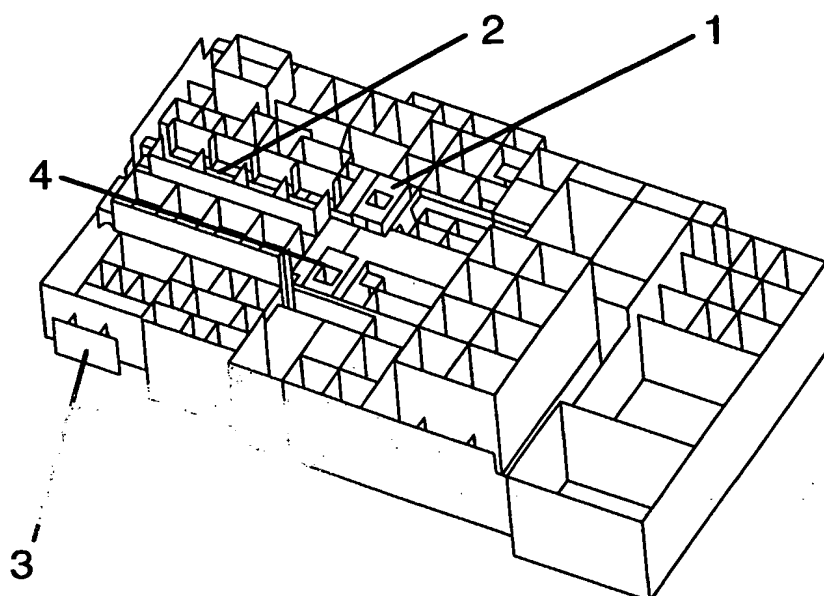
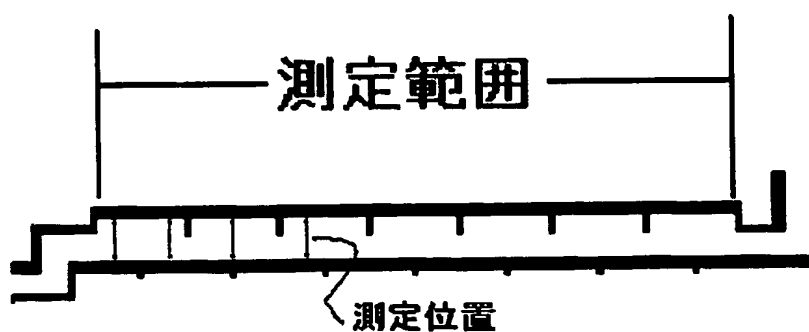


FIG. 2



2/2

FIG. 3A

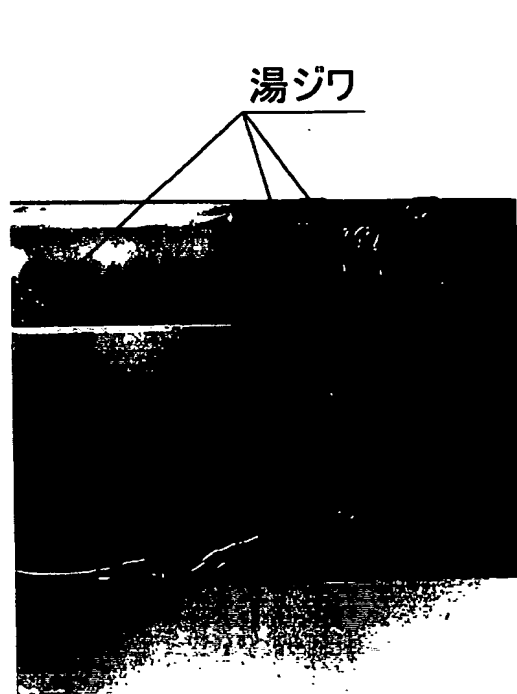


FIG. 3B



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/04210

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08L77/00, C08L71/12, C08L53/02, H02G3/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08L77/00, C08L71/12, C08L53/02, C08K3/00-13/08, H02G3/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 11-181271 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 06 July, 1999 (06.07.99), Claims; Par. Nos. [0022] to [0023], [0055], [0058], [0059] (Family: none)	1-20, 4-27 21-23
X Y	JP 9-169903 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 30 June, 1997 (30.06.97), Claims; Par. Nos. [0049] to [0050], [0066], [0069], [0071] (Family: none)	11-15, 21-26
Y	JP 5-70682 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 23 March, 1993 (23.03.93), Claims; Par. No. [0029] (Family: none)	16-27

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
04 June, 2003 (04.06.03)

Date of mailing of the international search report
17 June, 2003 (17.06.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/04210

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 8-217972 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 27 August, 1996 (27.08.96), Claims; Par. Nos. [0023] to [0025] (Family: none)	21-23

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L77/00、C08L71/12、C08L53/02、H02G3/08

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L77/00、C08L71/12、C08L53/02、C08K3/00-13/08、
H02G3/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 11-181271 A (旭化成工業株式会社) 1999. 07. 06, 特許請求の範囲 【0022】 ~ 【0023】 段落、	1-20, 24-27
Y	【0055】 段落、【0059】 段落 (ファミリーなし)	21-23
X	J P 9-169903 (住友化学工業株式会社) 1997. 06. 30, 特許請求の範囲、【0049】 ~ 【0050】 段落、	1-10, 16-20, 27
Y	【0066】 段落、【0069】 段落、【0071】 段落 (ファミリーなし)	11-15, 21-26

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04. 06. 03

国際調査報告の発送日

17.06.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

三谷 祥子

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

4 J 3041

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 5-70682 A (旭化成工業株式会社) 1993. 0 3. 23, 特許請求の範囲、【0029】段落 (ファミリーなし)	16-27
Y	JP 8-217972 A (旭化成工業株式会社) 1996. 0 8. 27, 特許請求の範囲、【0023】～【0025】段落 (ファミリーなし)	21-23

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.